

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12893

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R P		C 0 8 L 83/07	L R P
B 4 1 J 13/076			B 4 1 J 13/076	
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 27/18	L G E		C 0 8 L 27/18	L G E
83/05			83/05	
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平7-187736		(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成7年(1995)6月30日			信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
			(72) 発明者	吉田 武男 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
			(72) 発明者	近藤 隆 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
			(74) 代理人	弁理士 滝田 清輝
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物及びそれを用いた熱定着用ローラー

(57) 【要約】

【目的】 熱伝導性に優れると共に記録紙に対する耐摩耗性及びトナーに対する耐型耐久性にも優れた、熱定着ローラー用の付加硬化型シリコンゴム組成物、及び、その組成物を用いた省エネルギー型静電記録装置に好適な熱定着用ローラーを提供すること

【構成】 (1) 分子中に珪素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン；

(2) 分子中に珪素原子と結合する水素原子を少なくとも2個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン；

(3) アルミナ；及び、

(4) 球状四フッ化エチレン樹脂；

からなる組成物を主成分とすることを特徴とする、熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物、及び、その組成物を用いた熱定着用ローラー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 分子中に珪素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン；

(2) 分子中に珪素原子と結合する水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン；

(3) アルミナ；及び、

(4) 球状四フッ化エチレン樹脂；

からなる組成物を主成分とすることを特徴とする、熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項2】 第2成分における珪素原子と結合する水素原子と、第1成分における珪素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基のモル比が、10:1~1:10である、請求項1に記載された熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項3】 アルミナ含有量が第1成分と第2成分の合計量100重量部に対して100~500重量部である、請求項1に記載された熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項4】 球状四フッ化エチレン樹脂の含有量が第1成分と第2成分の後合計量100重量部に対して1~50重量部である、請求項1に記載された熱定着ローラー用付加硬化型シリコンゴム組成物。

【請求項5】 ローラー芯金上にシリコンゴムを被覆してなる静電記録装置用の熱定着用ローラーであって、前記シリコンゴムが、請求項1~4の何れかに記載された付加硬化型シリコンゴム組成物を硬化させてなることを特徴とする熱定着用ローラー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の使用分野】本発明は付加硬化型シリコンゴム組成物に関し、特に、熱伝導性に優れた、静電記録用熱定着ローラー用として好適な付加硬化型シリコンゴム組成物及びそれを備えた熱定着用ローラーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、PPC等の電子写真装置に用いられる定着ローラーは、トナーパターンが付着したPPC用紙を熱圧着することにより、トナーを紙繊維組織中に圧入固定するためのヒートローラー又はそれをバックアップする加圧ローラーであり、耐熱性が要求されるため、耐熱性に優れたシリコンゴムがその材料として一般的に使用されていた。

【0003】特にヒートローラーが使用される場合には、機械立ち上げ時の待ち時間を短くするため、及び、機械自体の省エネルギーの観点から、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、特に $1.5 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の高熱伝導性を有するヒートローラーとすることが必要なため、熱伝導性に優れたシリコンゴムが要求されていた。

【0004】しかしながら、シリコンゴム自体の熱伝導性は高くないため、高い熱伝導性を有するフィラーを添加する方法が一般的に行われている。また、シリコンゴムには、補強性の面から通常シリカがフィラーとして使用されているが、シリカの添加によって $1.5 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の熱伝導性を発現せよとすると、相当量のシリカを添加しなければならないため、シリコンゴムの強度が低下する。従って、シリカを熱伝導性充填剤として使用して熱定着用ローラーを製造した場合には、シリコンゴムの熱伝導性が十分ではないという欠点があった。

【0005】そこで、より高いレベルの熱伝導性を満足させるために、付加硬化タイプのシリコンフィルムに、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム等の金属酸化物を添加する方法（特開昭50-2349号公報、同55-22891号公報、及び、同63-251466号公報）も検討されている。

【0006】この場合には、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上という非常に高いレベルの熱伝導性を発現させることができるものの、静電記録用定着ローラーに要求される、トナーに対する耐型耐久性や記録紙に対する耐摩耗性等が十分でないという欠点があった。従って、高レベルの熱伝導性に優れると共にトナーの耐型耐久性にも優れ、静電記録装置用のヒートローラーを始めとする熱定着用ローラーに好適な、付加硬化型のシリコンゴム組成物の開発が望まれていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、高熱伝導性及びトナーの耐型耐久性に優れたシリコンゴム組成物について鋭意検討した結果、熱伝導性を高めるためにアルミナを大量に添加すること、球状四フッ化エチレン樹脂を添加することによって、トナーに対する耐型耐久性やローラーの記録紙に対する耐摩耗性を高めることができることを見出し、本発明に到達した。

【0008】従って、本発明の第一の目的は、熱伝導性に優れると共に記録紙に対する耐摩耗性及びトナーに対する耐型耐久性にも優れた、熱定着ローラー用の付加硬化型シリコンゴム組成物を提供することにある。本発明の第二の目的は、省エネルギー型静電記録装置に好適な熱定着ローラーを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、(1) 分子中に珪素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン；

(2) 分子中に珪素原子と結合する水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン；

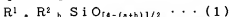
(3) アルミナ；及び、

(4) 球状四フッ化エチレン樹脂；

から成る組成物を主成分とすることを特徴とする、熱硬化性ウレタン付加硬化型シリコンゴム組成物、及び、それを用いた熱硬化性ウレタンによって達成された。

【0010】本発明のシリコンゴム組成物に用いられる第1成分である、分子中に珪素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を少なくとも2個含有するオルガノポリシリキサンは、本発明の主剤となる成分である。ここで、上記オルガノポリシリキサンの具体例としては、下記の一般組成式(1)で示される化合物を使用することができる。

【0011】



但し、上式中の $R^1$ は1個の脂肪族不飽和炭化水素基、 $R^2$ は脂肪族不飽和炭化水素基以外の非置換の1個の炭化水素基であり、 $a$ 及び $b$ は、それぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $1 \leq b < 3$ 、 $1 < a+b < 3$ であり、好ましくは $0.0001 \leq a \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $1.8 \leq a+b \leq 2.5$ を満たす数である。

【0012】上記した $R^1$ は、炭素原子数が2〜8、特に2〜4の脂肪族不飽和炭化水素基であり、好ましい $R^1$ としてはビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基などを挙げることができる。これらの中でも特にビニル基が好ましい。

【0013】また、 $R^2$ は炭素原子数が1〜12のものが好ましく、特に1〜8のものが好ましい。 $R^2$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基のようなアルキル基、フェニル基、トリル基のようなアリル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などが挙げられる。これらの中でも、特にメチル基が好ましい。

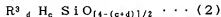
【0014】更に、前記した一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、異なっているものでも同一であっても良いが、1分子中には必ず2個以上のビニル基などの脂肪族不飽和炭化水素基を含むことが必要である。この脂肪族不飽和基は、分子鎖末端のケイ素原子、あるいは分子鎖中のケイ素原子のいずれかに結合したものであってもよいが、硬化速度及び硬化物の物性等の点から、分子鎖末端のケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

【0015】尚、上記オルガノポリシリキサンは、直鎖状、分岐状又は環状の何れの骨格を有していても良いが、通常は主鎖部分が基本的にジオルガノシリキサン単位の繰り返りから成り、分子鎖末端がトリオルガノシリキサン単位で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシリキサンであることが一般的である。またこのオルガノポリシリキサンの重合度(即ち、分子中のケイ素原子の数)は通常50〜200、000、好ましくは100〜150、0

00程度である。

【0016】本発明のシリコンゴム組成物に用いられる第2成分である、分子中に珪素原子と結合する水素原子(即ち、SiH基)を少なくとも2個、好ましくは3個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシリキサンは、第1成分のオルガノポリシリキサンの架橋剤となる成分であり、その具体例としては、下記の一般組成式(2)で示される化合物を使用することができる。

【0017】



但し、上式中の $R^3$ は置換又は非置換の1個の炭化水素基であり、また、 $c$ 及び $d$ は、それぞれ $0.002 \leq c \leq 1$ 、 $0.8 \leq d \leq 2$ 、 $2.0 \leq c+d < 3$ であり、好ましくは $0.01 \leq c \leq 1$ 、 $1 \leq d \leq 2$ 、 $1.8 \leq c+d \leq 2.5$ を満たす数である。

【0018】上記した $R^3$ としては、炭素原子数が1〜12、特に脂肪族不飽和基を除く、炭素原子数が1〜8の非置換の1個炭化水素基が好ましく、その具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基のようなアルキル基、フェニル基、トリル基のようなアリル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基などが挙げられるが、特に、炭素原子数が1〜6のものが好ましい。

【0019】第2成分のオルガノハイドロジェンポリシリキサンは、第1成分と同様に、直鎖状、分岐状又は環状の何れの骨格を有していても良く、またヒドロジオルガノシリキサン単位と $SiO_2$ 単位を含有し、任意にトリオルガノシリキサン単位、ヒドロモノオルガノシリキサン単位及び/又はジオルガノシリキサン単位を含有し得る、三次元網状構造の樹脂状物であってもよい。このオルガノハイドロジェンポリシリキサンにおけるケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)は、分子鎖末端あるいは分子鎖中のいずれかに位置するものであってもよく、分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上含有される。

【0020】また、重合度(即ち、分子中のケイ素原子の数)は3〜300、特に4〜150の範囲であることが好ましく、その配合量は、本成分における珪素原子と結合する水素原子(即ち、SiH基)と、第一成分における珪素原子と結合する不飽和炭化水素基のモル比が、10:1〜1:10となる量であり、特に、3:1〜1:3となる量であることが好ましい。

【0021】本発明のシリコンゴム組成物に用いられる第3成分であるアルミナは、高熱伝導性を発現させるために重要な成分であり、中間アルミナ、焼成アルミナ、及び、溶融アルミナ等のいかなる種類のものでも良いが、表面活性等の観点から、焼成アルミナや溶融アル

ミナが好ましい。その形状は特に限定されず、無定形であっても球状であっても良い。

【0022】アルミナの添加量は、第1成分と第2成分の合計量100重量部に対して100〜500重量部であることが好ましく、特に、好ましくは150〜350重量部である。100重量部未満であると高熱伝導性は発現させることができず、500重量部を超えるとシリコンゴム物性に悪影響が出てくる。

【0023】また、本願組成物から得られたロール材は摩耗性が向上したものであるが、たとえ熱定着用ロールに摩耗が発現したとしても、例えば通紙後のロールの中央部と端部で径が異なることなく、ロール全体が均一に摩耗することが必要である。このことは、ロール材にとって大変重要な特性であり、不均一な摩耗が起きると、紙じり等が発生したり、ひいてはロールとしての耐久性にとって大きなマイナスとなる。ロール材における摩耗性を均一にするためにはアルミナの粒径が重要であり、従って、本発明で使用するアルミナの平均粒径は、0.1〜4.0μmであることが好ましく、特に1〜2.5μmであることが好ましい。0.1μm以下だと硬化前の粘度や硬化後の圧縮永久歪等に影響が出てくるので、不均一な摩耗が発生し、4.0μm以上だと、シリコンゴム自体の強度等が不十分となる。

【0024】本発明のシリコンゴム組成物に用いられる、第4成分である球状の四フッ化エチレン樹脂は、ローラーの耐摩耗性及び離型耐久性を改善するものである。即ち、本発明の組成物をローラーとして成形すると、ローラー表面にその球状四フッ化エチレン樹脂が出てきて、適度な半球形状の凹凸を形成する。また、四フッ化エチレン樹脂自体に滑り性があるので、この性質や前記の凹凸により、ローラー表面の滑り性が著しく改善されて、適度の滑り性を得ることができ、また、四フッ化エチレン樹脂の平均粒径と添加量を選択することにより、耐熱性等の他の物性を損なうことなく記録用紙による摩耗が抑えられる上、トナーに対する離型耐久性も向上させることができる。

【0025】本発明で使用する四フッ化エチレン樹脂は、球状であるということが重要であり、その他の形状、例えばごつごつした無定形のものであると却って表面の滑り性に悪影響が及ぶ。その平均粒径は、0.1〜2.0μmであることが好ましく、特に2〜1.5μmであることが好ましい。0.1μmより細かいたと表面に適度の凹凸を設けることができず、2.0μmを超えると表面凹凸が大きすぎて、ロール表面の滑り性に悪影響を及ぼす傾向が生ずる。

【0026】上記した四フッ化エチレン樹脂の添加量は、第1成分と第2成分の合計量100重量部に対して1〜50重量部であることが好ましく、特に30〜50重量部であることが好ましい。1重量部未満ではロールの表面に適度の凹凸を形成することができず、50重量部を超えるとシリコンゴムの物性に悪影響がある上、

コスト的にも不利となる。

【0027】本発明の付加硬化型シリコンゴム組成物は、ヒドロシリル化反応（付加反応）によって架橋が進行してゴム硬化物となるため、組成物中には、その他の成分として、反応に必要な白金系の化合物、例えば、白金、塩化第1白金、塩化白金酸、これらのビニルシロキサン錯体やアルコール変性溶液などの白金族金属化合物、あるいは、ロジウム系化合物やパラジウム系化合物等の（付加反応）触媒を通常の触媒量、例えば第1成分のオルガノポリシロキサンに対して、白金、パラジウム、又はロジウム金属として0.1〜1,000ppm、特に1〜500ppm程度の範囲に添加することができる。

【0028】又、アセチレン化合物、リン化合物、ニトリル化合物、カルボキシシレート、錫化合物、水酸化合物、硫黄化合物等の反応制御剤等を本願の組成物に悪影響を与えない範囲に添加することができる。更に、必要に応じて、シリカ微粒子、炭酸カルシウム等の充填剤、シリコン系のレジン、カーボンブラック、導電性亜鉛華、金属粉等の導電剤、窒素含有化合物等の補強材、酸化物、及び、酸化セリウム等の耐熱剤、接着性付与剤及びチクソ性付与剤等を適宜配合することもできる。

【0029】本発明の付加硬化型シリコンゴム組成物を、PPCやファクシミリ等に使用する静電記録装置用定着ローラーの芯芯上に被覆し、加熱硬化させて固定することによって、トナーの離型耐久性に極めて優れた、静電記録装置用の定着ローラーを得ることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明の付加硬化型シリコンゴム組成物を硬化させてなるシリコンゴムは、熱伝導性に優れるのみならず、それを熱定着用ロールに使用した場合には、耐摩耗性及び離型耐久性が良好である上、摩耗が生じても均一に摩耗するので、PPCやファクシミリ等の静電記録装置用の定着ローラー及びヒートローラー等の被覆材料として極めて有用である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、下記に記載された「%」、「重合度」及び「部」は、特に記載がない限り「重量%」、「重量平均重合度」及び「重量部」を意味するものとする。

【0032】実施例1、両末端ビニルジメチルシロキサン基封鎖のジメチルポリシロキサン（重合度350、ビニル値0.0065mol/100g）100部、ヒュームドシリカ10部、アルミナS-40（昭和電工株式会社製の商品名：平均粒径12μmの球状アルミナ）280部、メチルハイドロジェンポリシロキサン（重合度17、Si-H当量0.00528mol/g）7部、白金触媒（Pt濃度1%）0.2部、及び反応制御剤として1-エチンル-1-シクロヘキサン-1部を混

合し、次いで、球状四フッ化エチレン樹脂としてKTL-8N（喜多村株式会社製の商品名：平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）30部を添加し、本発明の組成物を調製した。

【0033】アルコキシシラン系のプライマーを塗布したロール芯金を挿入した、内面鏡面仕上げの円筒状金型内に、得られた組成物を真空脱泡した後射出成形機を用いて注入し、 $150^\circ\text{C}$ で10分間加熱硬化させ、その後 $200^\circ\text{C}$ で4時間二次加硫を行って、肉厚が2mmの加熱定着用ゴムローラーを得た。得られたゴムローラーの硬度（JIS K 6301のAに基準）、引張り強度（ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）、伸び率（%）、動摩擦係数精密測

定装置DFPM型（協和科学株式会社製の商品名）による動摩擦係数、及びオフセットするまでの枚数を測定し、更に、LASERSCAN DIAMETER LS-3060T（KEYENCE社製の商品名）を使用して得られたゴムローラーの初期の直径、使用後のゴムローラーにおけるロール端部の直径、使用後のゴムローラーにおける用紙端部の直径、及び使用後のゴムローラーにおけるロール中央部の直径を測定した結果は、表1及び図1に示した通りである。

【0034】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
硬度(JIS A)	73	72	70	73
引張り強度( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	75	70	65	72
伸び率(%)	50	60	80	50
動摩擦係数	0.1	0.1	0.4	0.3
オフセットするまでの枚数(万枚)	60	65	20	22
初期の直径(mm)	50.04	50.1	50.07	50.08
使用後のロール端部の直径(mm)	49.82	49.85	49.8	49.81
使用後の用紙端部の直径(mm)	49.7	49.72	48.92	49.15
使用後のロール中央部の直径(mm)	49.75	49.74	49.31	49.43
その他	紙皺なし	紙皺なし	紙皺発生	紙皺発生

【0035】実施例2、実施例1で使用したアルミナAS-40の代わりに、アルミナWA#700（フジミインコーポレーテッド株式会社製の商品名）280部を使用した他は、実施例1と全く同様にして組成物を調製し、同様にして加熱定着用ゴムローラーを得、測定を行った結果は表1に示した通りである。

【0036】比較例1、実施例1で使用したKTL-8Nを添加しない他は、実施例1と全く同様にして加熱定着用ゴムローラーを得、得られたゴムローラーについて、実施例1と全く同様にして測定を行った結果は表1に示した通りである。

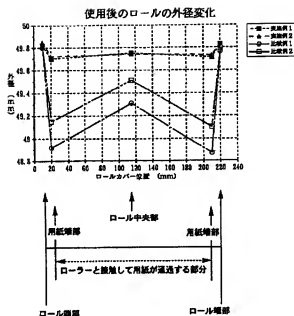
【0037】比較例2、実施例1で使用した球状四フッ化エチレン樹脂KTL-8Nの代わりに、無定形の四フッ化エチレン樹脂KTL-610（喜多村株式会社製の商品名：平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）30部を添加した他は、実施例1と全く同様にして組成物を調製し、同様にして加熱定着用ゴムローラーを得、測定を行った結果は表1に示した通りである。

【0038】

【図面の簡単な説明】

【図1】使用後のロールの外径変化を表わす図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 1 5 / 2 0

識別記号

1 0 2

序内整理番号

F I

G 0 3 G 1 5 / 2 0

技術表示箇所

1 0 2

(72)発明者 宮越 雅信

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内